

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願番号

⑪ 公開特許公報(A)

昭62-226134

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)10月5日

G 02 F 1/17

7204-2H

G 02 C 7/10

7915-2H

G 03 C 1/733

8205-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 フォトクロミック光学材料

⑮ 特 願 昭61-68983

⑯ 出 願 昭61(1936)3月27日

⑰ 発 明 者 中 島 幹 人 諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内  
⑱ 発 明 者 最 上 隆 夫 諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内  
⑲ 出 願 人 セイコーエプソン株式 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
会 社  
⑳ 代 理 人 弁 理 士 最 上 務 外1名

明 細 書

1 発明の名称 フォトクロミック光学材料

2 特許請求の範囲

(1) 有機フォトクロミック物質を含有する膜、  
層もしくはプラスチックの表面に一層以上の被覆  
層もしくは被覆膜を設けたことを特徴とするフォ  
トクロミック光学材料。

(2) 前記被覆層もしくは被覆膜の第一層が熱硬  
化型もしくは光硬化型のコーティング材料からな  
る特許請求の範囲第1項記載のフォトクロミック  
光学材料。

(3) 前記被覆層もしくは被覆膜の第二層以後が  
熱硬化型もしくは光硬化型のコーティング材料ま  
たは無機膜層からなる特許請求の範囲第1項記  
載のフォトクロミック光学材料。

3 発明の効果を説明

(従来の利用分野)

本発明は、従来の有機フォトクロミック物質  
を遮断することにより耐久性を向上させたフォ  
トクロミック光学材料に関する。

(従来技術)

フォトクロミック物質とは、光の照射により可  
逆的に着色を示す物質のことである。フォトク  
ロミック物質のなかで、有機フォトクロミック物  
質のなかで、有機フォトクロミック物質は、多様  
多岐の色調の変化があるため、故多く研究されて  
いる。しかし、有機フォトクロミック物質の大  
きな欠点はその繰り返し耐久性が非常に短いこと  
である。この欠点の大きな原因は、フォトクロミ  
ック物質自身の構造が不安定であると共に、その  
不安定な構造であるがため、湿度による酸化分解  
を容易に受け易い。この問題を解決するため、種  
々な手法が試みられている。例えば、湿度による  
酸化分解を防ぐため、特開昭58-113203のよ  
うに酸化防止剤を用いたものや、特開昭58-  
173181のように一重項酸素クエンチヤーを用  
いたものが開示されている。また、特開昭51-

87177のように粒子状になつたフォトクロミック物質の表面を無機物質で被覆したり、特開昭58-34437のようにフォトクロミック物質を含有する基材の表面に無機物質の溶解物質を設けるなど、外部からの酸害との接触を抑える方法が開示されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、酸化防止剤及び一重項酸素クエンチヤーはそのものの自身の耐久性の問題もあり、また、この物質がフォトクロミック物質の消色速度に影響を及ぼすことも多い。次に、酸害とフォトクロミック物質の接触を抑える方法であるが、遇へい物質がバルク状態でない無機物質であるため、比較的、酸害が通過しやすく、大きな効果を得られない。そこで本発明は、特に従来のような問題を解決するもので、その目的とするところは、酸害と有機フォトクロミック物質とをほぼ完全に遇へいし、耐久性を向上せしめることにある。

〔問題を解決するための手段〕

すなわち、本発明は有機フォトクロミック物質

用する基材及び使用目的（例えば、耐腐蝕性、耐熱性、染色性に優れたもの）に応じて決定される。

また、コーティング材料中にも、酸化防止剤、一重項酸素クエンチヤー、フォトクロミック物質の充吸収特性を考慮に入れた紫外線吸収剤などを入れることは効果的である。

本発明では、第一層目の膜厚をコントロールすることにより、酸害の透過量を調整することが出来る。また、第二層目以後に被覆膜、保護層を設けることによりさらに酸害の透過量を抑えたり、種々の付加価値を得ることも可能となる。例えば、無機物質や有機物質からなる反射防止膜、染色性の付与、防曇性の付与、耐腐蝕性の向上などがあげられる。

以上に述べた被覆膜もしくは保護膜のコーティング方式は、フローコート、スプレー法、ダイソピング法、スピンナー法、CVD法、真空蒸着法、プラズマCVD法、スパッタリング法等、塗膜の形状、大きさ、生産量に応じて選択すべきである。

本発明で使用する有機フォトクロミック物質と

を含有する膜、層もしくはプラスチックの表面に、一層以上の被覆膜もしくは保護膜を設けた被覆材とするフォトクロミック光学材料に関する。

一般に、有機フォトクロミック化合物は酸害（特に一重項酸素）により分解されることは公知の出発点であり、特に、酸害の解吸を伴う物質（例えばスピロピラン、スピロオキサジン化合物等）は顕著である。

本発明では、酸害による分解を抑えるために、有機フォトクロミック物質を含有する膜、層もしくはプラスチックの表面に、酸害不透過性のバリアーを設けることにより、この問題を解決することができると考えた。

本発明で使用するバリアー、すなわち、被覆膜もしくは保護膜は、第一層が熱硬化型もしくは光硬化型のコーティング材料からなる。例えば、シリコン系樹脂、ノラミン系樹脂、アクリル系樹脂、クレタ系樹脂、フッ素系樹脂、アルキド系樹脂、有機系+シリコン系の樹脂など多種多様である。これらのコーティング材料の中からの選定は、使

は、ほとんど全ての物質（酸害で分解をする物質）であるが、例えば、シチゾン系化合物、スピロピラン系化合物、スピロオキサジン系化合物、フェナジン系化合物、フェノチアジン系化合物、フルグド系化合物、フェノキシアントラキノン系化合物、アミノアゾベンゼン系化合物、ナリチリデンアニリン系化合物など多種多様である。

これらの有機フォトクロミック物質は、合成樹脂への練り込み法や浸漬法、コーティング材料（前記被覆膜もしくは保護膜と同様な樹脂）へ溶解もしくは分散させ基材に塗布する方法、高分子を溶解した溶液へ溶解もしくは分散させフィルムにする方法など種々の方法がある。また、ここで使用する合成樹脂は、アクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、塩化ビニル樹脂など種々である。また、これらの樹脂やコーティング材料中に、酸化防止剤、一重項酸素クエンチヤー、紫外線吸収剤を加えることは、フォトクロミック物質の寿命の延長に効果的である。

## 特開昭62-226134(3)

本発明は、上記に述べた方法により、目的を達することが可能となる。

以下、実施例に、本発明を更に詳しく説明するが、本発明にこれに限定されるものではない。

## 実施例1

## 〔フोटクロミツク基板の製造〕

1, 3, 3, 4, 5-ペンタメチル-9-メトキシ-スビロインドリン-ナフトオキサジン5Fを塩化メチレン195F溶解し20℃に保ち、この溶液に厚さ2mmのポリカーボネート樹脂のフラット板を5分間浸漬した後、50℃で乾燥を行なった。

## 〔被覆層の形成〕

かく拌機を備えた反応容器中にエタノール分コイダルシカ500F（触媒化成工業有限「オスカル1232」）、プロピレングリコールジグリシジルエーテル11F（長瀬炭素有限「デナコールEX-911」）、ジグリシドキシプロピルトリメトキシシラン100F、エタノール340Fフローコントロール剤0.5F及び過塩素酸マグネシウム5Fを混合した溶液を20℃に保ちかく

拌し、さらに0.05M塩酸30Fを加え、3時間かく拌を続け、被覆層用コーティング液とした。

この溶液に、インプロビルアルコールで洗浄した前記フोटクロミツク基板を浸漬し、ディフビング法により、液温10℃、引き上げ速度20cm/minで塗布し、100℃で3時間加熱硬化を行なった。膜厚は3μmであった。

このフोटクロミツク光学材料の性能評価は次のようにして行ない表1に示した。

## (1) 色及び透過率

色は目視により色別し、透過率はフोटクロミツクレンズ透光テストR8223（ハセガワビー社製）を用い、1面の照射アベア面積の平均透過率（400～750nm）の平均をそれぞれ表1に示した。

(2) 耐久性：キセノンロングライフフエードメーター（スガ試験機社製FAL-25AX）に20時間、50時間、100時間、200時間、曝露した後、(1)の透過率の性能評価を行ない表1に示した。

(3) 耐擦傷性：メチルウール（#0000）で1kgの荷重をかけ10往復擦面を施し、その擦面の傷の状態を次のランクに分け評価し、表1に示した。

- A：1cm×5cmの範囲に全く傷がつかない。
- B：上記範囲内に1～10本の傷がつく。
- C：上記範囲内に10～100本の傷がつく。
- D：無数の傷がついているが、平滑な表面が残っている。
- E：表面の傷のため平滑面が残っていない。

(4) 染色性：分散染料チラシルブラックB（チバガイヤー社製）2Fを85℃の温水に分散させ、この液にレンズを5分間浸した後の平均透光率を表1に示した。

## 〔実施例2〕

実施例1で得られたフोटクロミツク光学材料に、以下に示す反射防止膜を設けた。フोटクロミツク光学材料をアセトンで洗浄し、その両面を浸漬法により蒸着膜厚50℃で、光学材料の表面（2面行うことにより両面）に、銅形成が基成例

から810、層が1/4、ZrO<sub>2</sub>と810、層の合計膜厚が1/4、ZrO<sub>2</sub>層が1/4、最上層の810、層が1/4となるように反射防止膜を設けた（λ=520nm）。

得られたフोटクロミツク光学材料の評価方法は、実施例1と同様な方法で行ない、その結果を表1に示した。

## 〔比較例1〕

実施例1の〔フोटクロミツク基板の製造〕段階のフोटクロミツク基板を比較例1とし、その評価方法は、実施例1と同様な方法で行ない、その結果を表1に示した。

## 〔比較例2〕

実施例1の〔フोटクロミツク基板の製造〕段階のフोटクロミツク基板に実施例2の反射防止膜を設けたものを比較例2とし、その評価方法は、実施例1と同様な方法で行ない、その結果を表1に示した。

## 〔実施例3〕

〔フोटクロミツク基板の製造〕

アダムantan-2-イリデン(2'-メチル-3'-フルフリル)エチルデン派水コハク酸0.1g、  
ジイソプロピルパーオキシジカーボネート2.5g  
及びジエチレンジリコールビス(アリルカーボネ  
ート)77.5gを混合し、厚さ2mmになるように  
設計されたエチレン-酢酸ビニル共重合体からなる  
ガスケットとガラス型からなる空間に注入し、60  
℃で8時間、80℃で10時間で重合を行ない、  
重合後硬化を行なつた。

#### 〔複製物の複製〕

前記フォトクロミック素子をイソプロピルアル  
コールで洗浄し、スピンコート法により、酢酸エ  
チルを溶媒としたケミトロンH・Dコート20精密  
エンタプライズ販売)を厚さ4mmになるように  
塗布した。塗布した後、UVランプ(東芝製紫外  
線ランプ0L-10)により、照射距離10cm、照  
射時間5分で硬化を行なつた。

得られたフォトクロミック光学材料の評価方法  
は、実施例1と同様な方法で行ない、その結果を  
表1に示した。

イソピンング法により、液温10℃、引き上げ速度  
20cm/分で塗布し、100℃で6時間加熱硬化  
を行なつた。膜厚は2mmであつた。

#### 〔複製物の複製〕

前記フォトクロミック素子上に、ヘキサメトキ  
シノチロールメタクリン60g、ビタロイド2400  
(日立化成株式会社)40g、アートルエンスルホ  
ン酸0.7g、エチルセロソルブ200gの混合液  
に使用し、ダイビング法により、液温20℃、  
引き上げ速度15cm/分で塗布し、90℃で8時  
間加熱硬化を行なつた。膜厚は4mmであつた。

得られたフォトクロミック光学材料の評価方法  
は、実施例1と同様な方法で行ない、その結果を  
表1に示した。

#### 〔比較例4〕

実施例4の〔フォトクロミック素子の製造〕段  
階のフォトクロミック素子を比較例4とし、その  
評価方法は、実施例1と同様な方法で行ない、そ  
の結果を表1に示した。

#### 〔比較例5〕

実施例5の〔フォトクロミック素子の製造〕段  
階のフォトクロミック素子を比較例5とし、そ  
の評価方法は、実施例1と同様な方法で行ない、  
その結果を表1に示した。

#### 〔実施例4〕

##### 〔フォトクロミック素子の製造〕

かく砕機を備えた反応器中にサトラノトキシ  
シラン62g、3-アミノプロピルトリメトキシ  
シラン41g、ビス(メチルジメトキシシリルプ  
ロピル)エポキシサタシネート21g、イソプロ  
ピルアルコール100g、シリコン系界面活性剤  
0.1gを仕込、攪しくかく砕しながら室温下、  
0.05N塩酸水溶液52gを1時間かけ添加し、  
さらに2時間かく砕を続けた。この状態に、過塩  
酸マグネシウム0.1g、1,3,3-トリメチル  
インドリノ-5'-ニトロ-8'-メトキシベンゾ  
ビロスピラン1gを加え、かく砕し懸液とした。  
この状態に、厚さ2mmアクリル樹脂を被覆し、デ

#### 〔発明の効果〕

以上のように、本発明では、複製を遮断すると  
により、フォトクロミック性能の長期耐久性を  
飛躍的に向上させることが可能となつた。このこ  
とにより、種々の有機フォトクロミック材料を、  
耐久性を必要とする方面(眼鏡レンズ、窓ガラス  
など)へ使用することが可能となつた。また、付  
加価値として耐擦傷性、耐薬品性、反射防止など  
の性能を付与することが出来、その効果は莫大で  
ある。

特開昭62-226134(5)

表 1

	(1) 色 及 び 透 過 率				(2) 耐 久 性				(3) 耐 熱 腐 蝕 性	(4) 変 色 性
	光 照 射 前		光 照 射 後		照 射 時 間					
	色	透 過 率	色	透 過 率	20H	50H	100H	200H		
実施例1	無 色	93	青 色	45	45	46	48	52	B	43
2	無 色	98	青 色	45	45	45	47	50	A	0
3	うす紫色	92	紫 色	51	51	51	52	54	A	12
4	無 色	92	青紫色	40	42	45	49	57	B	37
比較例1	無 色	98	青 色	45	51	65	79	91	C	5
2	無 色	98	青 色	45	49	60	75	84	D	0
3	うす紫色	92	紫 色	51	58	67	79	90	D	2
4	無 色	92	青紫色	40	56	72	88	92	E	2

Japanese Kokai Patent Application No. Sho 62[1987]-226134

---

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Co., Custom Division  
P.O. Box 4828, Austin, Texas 78765 USA

Code: 102-51845

## JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT JOURNAL

KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 62[1987]-226134

Int. Cl. <sup>4</sup> :	G 02 F 1/17 G 02 C 7/10 G 03 C 1/733
Sequence Nos. for Office Use:	7204-2H 7915-2H 8205-2H
Application No.:	Sho 61[1986]-68983
Application Date:	March 27, 1986
Publication Date:	October 5, 1987
Examination Request:	Not requested

## PHOTOCHROMIC OPTICAL MATERIAL

Inventors:	Mikio Nakashima Seiko Epson Corp. 3-3-5 Yamato, Suwa-shi
	Takao Mogami Seiko-Epson Corp. 3-3-5 Yamato, Suwa-shi

Applicant:

Seiko-Epson Corp.  
2-4-1 Nishishinjuku,  
Shinjuku-ku, Tokyo

Agents:

Tsutomu Mogami,  
patent attorney,  
and 1 other

[There are no amendments to this patent.]

Claims

1. A type of photochromic optical material characterized by the fact that one or several coating layers or coating films are arranged on the surface of the film, layer or plastic material containing the organic photochromic substance.

2. The photochromic optical material described in Claim 1, characterized by the fact that the first layer of the the aforementioned coating layers or coating films is made of a thermosetting or photocuring coating material.

3. The photochromic optical material described in Claim 1, characterized by the fact that the second and subsequent layers of the aforementioned coating layers or coating films are made of thermosetting or photocuring coating material or inorganic deposition film.



## Detailed explanation of the invention

### Industrial application field

This invention pertains to a type of photochromic optical material which can improve the durability of the organic photochromic substance by shielding said from oxygen.

### Prior art

The photochromic substance refers to a substance that can be colored/discolored in a reversible manner under irradiation by light. Among the photochromic substances, for the organic photochromic substances, some can change into a variety of colors. Consequently, extensive research has been done on them. However, the organic photochromic substances have a major disadvantage in that they have poor durability with repeated use. A major reason for this disadvantage is that the structure of the photochromic substance itself is unstable, and, due to the unstable structure, it is prone to oxidation decomposition by oxygen. In order to solve this problem, various methods have been tried. For example, in order to prevent oxidative decomposition by oxygen, the oxidation inhibitor disclosed in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 58[1983]-113203 may be used, or the singlet oxygen quencher disclosed in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 58[1983]-173181 may be used. Also, Japanese Kokai Patent Application No. Sho 51[1976]-87177 disclosed a method in which the surface of the photochromic substance is coated by an inorganic substance. Japanese Kokai Patent Application No. Sho 58[1983]-34457 disclosed a method in which an

inorganic substance is deposited onto the surface of a base material containing a photochromic substance. In these methods, contact with oxygen from the exterior is inhibited.

#### Problems to be solved by the invention

However, the oxidation inhibitor and the singlet oxygen quencher themselves have trouble with respect to durability. Also, the substance [applied] often affects the coloring/discoloring rate of the photochromic substance. Also, although said methods are designed for inhibiting contact between oxygen and the photochromic substance, the substance is not thickly applied and is an inorganic substance. Consequently, it allows rather easy passage of oxygen, so that it cannot display a significant effect. The purpose of this invention is to solve the problems of the aforementioned conventional scheme, in particular the latter problem, by providing a type of photochromic optical material which has better durability as it is capable of shielding the organic photochromic substance almost entirely from oxygen.

#### Means to solve the problems

This invention provides a type of photochromic optical material characterized by the fact that one or several coating layers or coating films are arranged on the surface of the film, layer or plastic material containing the organic photochromic substance.

It is well known that, usually, the organic photochromic compound is decomposed by oxygen (in particular, singlet oxygen).

In particular, this is significant for the substances accompanied with dissociation of bonds (such as spiropyran, spirooxazine compound, etc.).

According to this invention, in order to inhibit decomposition by oxygen, an oxygen-nonpermeable barrier is formed on the surface of the film, layer or plastic material containing the organic photochromic substance. In this way, the aforementioned problem is solved.

For the barrier, that is, the coating layers or coating films used in this invention, the first layer is made of a thermosetting or photocuring coating material. There are a variety of resins that can be used, such as silicone resins, melamine resins, acryl resins, urethane resins, fluoro resins, alkyd resins, organic resins + silicone resins, etc. Selection from these coating materials depends on the type of base material used and the application purpose (such as the type with high scratch resistance, heat resistance, and dyeability).

Also, it is also effective to add an oxidation inhibitor, singlet oxygen quencher, or UV absorbent, in consideration of the light application characteristics of the photochromic substance, etc., to the coating material.

According to this invention, by controlling the thickness of the first layer of film, it is possible to adjust the oxygen permeability. Also, by setting [the thickness of] the second and subsequent layers of coating films and coating layers, it is possible to inhibit the permeability of oxygen and to realize various additional values. For example, it is possible to realize dyeability and haze resistance and to increase the wear resistance for the antireflection films made of inorganic substances and organic substances.

The coating method of the aforementioned coating layers or coating films can be selected in consideration of the shape and size of the object to be coated and the productivity from the following methods: flow coating method, spray method, dipping method, spinner method, CVD method, vacuum deposition method, plasma-CVD method, sputtering method, etc.

The organic photochromic substances that can be used in this invention encompass almost all of the [organic photochromic] substances (substances subject to decomposition by oxygen), such as dithizone compounds, spiropyran compounds, spiroozazine compounds, phenazine compounds, phenothiazine compounds, fulgide compounds, phenoxanthraquinone compounds, aminoazobenzene compounds, salicylidene aniline compounds, etc.

For these organic photochromic substances, various methods may be adopted, such as the method of blending the organic photochromic substance in a synthetic resin; dipping method; the method of coating a solution or dispersion prepared in a coating material (such as a resin of the same type as that for the aforementioned coating layers or coating films) on a base material; the method of formation of a film from a solution or dispersion prepared using a solution of polymer; etc. Various types of synthetic resins may be used in this case, such as acryl resin, polyethylene resin, polycarbonate resin, polyethylene resin, polyvinyl chloride resin, etc. These resins and coating materials may contain oxidation inhibitor, singlet oxygen quencher and IR absorbent to prolong the life of the photochromic substance effectively.

According to this invention, the aforementioned methods may be used to realize the target.

In the following, this invention will be explained in more detail with reference to application examples. However, this invention is not limited to these application examples.

#### Application Example 1

(Manufacturing of photochromic substrate)

5 g 1,3,3,4,5-pentamethyl-9'-methoxyspiroindoline-naphthooxazine were dissolved in 195 g methylene chloride. At 20°C, a flat plate of 2-mm-thick polycarbonate resin was dipped in said solution for 5 min, followed by drying at 50°C.

(Application of coating layer)

In a reaction container equipped with a stirrer, the following ingredients were blended: 500 g colloidal silica dispersion in ethanol (Os-cal 1232#, product of Catalysts and Chemicals Industries Co., Ltd.), [illegible; possibly 10] g propylene glycol diglycidyl ether (Denacol [transliteration] EX-911, product of Nagase & Co., Ltd.), 100 g  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane, 340 g ethanol, 0.5 g flow control agent, and 5 g magnesium perchlorate. At 20°C, the solution was stirred, and 30 g 0.05N hydrochloric acid were added, followed by stirring for 3 h, forming a coating solution for the coating layer.

The aforementioned photochromic substrate washed in isopropyl alcohol was dipped in said solution, and was coated with the dipping method at a solution temperature of 10°C and a

pull-up speed of 20 cm/min, followed by heat curing at 100°C for 3 h. The thickness of the formed film was 3  $\mu\text{m}$ .

Assessment of the properties of the photochromic optical material was carried out as follows, with results listed in Table I.

#### (1) Color and transmissivity

The color was assessed visually. The transmissivity was measured on a photochromic Lens [illegible] light Tester HE223 (product of Hasegawa P [transliteration] K.K.). The average values of the average transmissivity rate before and after irradiation test of [illegible] (400-750 nm) are listed in Table I.

#### (2) Durability

After the sample was exposed to Xenon Long-Life Fadometer (FAL-25AX, product of Suga Test Instruments Co., Ltd.) for 20 h, 50 h, 100 h, and 200 h, respectively, the transmissivity was measured as in (1), and the results are listed in Table I.

#### (3) Scratch resistance

The surface was rubbed 10 times with a pad of steel wool (#0000) under a load of 1 kg. The state of scratching on the surface was assessed with the following grades, and the results are listed in Table I.

- A: No scratching at all in the range of 1 cm x 3 cm.
- B: 1-10 scratch marks in the aforementioned range.
- C: 10-100 scratch marks in the aforementioned range.
- D: Numerous scratch marks take place, yet a smooth surface is left.
- E: No smooth surface is left due to scratch marks.

#### (4) Dyeability

2 g of dispersive dye Terasil Black D (product of Ciba Geigy Co.) were dispersed in warm water at 85°C. The lens was dipped in said solution for 3 min, and the average decrease in the light transmissivity is listed in Table I.

#### Application Example 2

On the photochromic optical material prepared in Application Example 1, an antireflection film was formed as follows. The photochromic optical material was washed by acetone. Then, using the vacuum deposition method, an antireflection film was applied onto the surface of the optical material ([illegible] by 2 rounds of operation) with the following film constitution (viewing from the side of the substrate) at [illegible] temperature 50°C:  $\lambda/4$  of  $\text{SiO}_2$  layer;  $\lambda/4$  of the total thickness of  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  layers;  $\lambda/4$  of  $\text{ZrO}_2$  layer; and  $\lambda/4$  of  $\text{SiO}_2$  layer as the uppermost layer ( $\lambda = 520 \text{ nm}$ ).

The obtained photochromic optical material was evaluated using the same method as that in Application Example 1. The results are listed in Table I.

### Comparative Example 1

The photochromic substrate prepared in the stage of "manufacturing of photochromic substrate" in Application Example 1 was used as Comparative Example 1. It was evaluated using the same method as that in Application Example 1. The results are listed in Table I.

### Comparative Example 2

The sample prepared by applying the antireflection film in Application Example 2 onto the photochromic substrate prepared in the stage of "manufacturing of photochromic substrate" in Application Example 1 was used as Comparative Example 2. It was evaluated using the same method as that in Application Example 1. The results are listed in Table I.

### Application Example 3

(Manufacturing of photochromic substrate)

0.1 g adamantane-2-indene (2'-methyl-3'-furfuryl)ethylidene succinic anhydride, 2.5 g diisopropyl peroxydicarbonate, and 97.5 g diethylene glycol bis(allyl carbonate) were blended, and the mixture was injected into the space formed by a gasket, which is made of ethylene-vinyl acetate copolymer, and a glass mold designed to form a molding with a thickness of 2 mm, followed by polymerization at 60°C for 8 h, and at 80°C for 10 h. After polymerization, the mold was released.



(Application of coating layer)

Said photochromic substrate was washed by isopropyl alcohol. Then, using the spin control method, with ethyl acetate used as a solvent, Kemitoron [transliteration] H-D Coat (product of Seimitsu Enterprise K.K.) was coated with a thickness of 4  $\mu\text{m}$ . After coating, curing was carried out using a UV lamp (Sterilizing Lamp GL-10, product of Toshiba Corp.) at an irradiating distance of 10 cm for 5 min.

The sample was evaluated using the same method as that in Application Example 1. The results are listed in Table I.

Comparative Example 3

The photochromic substrate prepared in the stage of "manufacturing of photochromic substrate" in Application Example 3 was subjected to UV irradiation treatment without applying the coating layer to form the sample of Comparative Example 3. The sample was evaluated using the same method as that in Application Example 1. The results are listed in Table I.

Application Example 4

(Manufacturing of photochromic substrate)

In a reaction container equipped with a stirrer, the following ingredients were loaded: 62 g tetramethoxysilane, 41 g  $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilane, 21 g bis(methyldimethoxysilylpropyl)epoxy succinate, 10[illegible] g isopropyl alcohol, and 0.1 g silicone surfactant. While stirring

forcibly, 52 g 0.05N aqueous solution of hydrochloric acid were added at room temperature, followed by stirring for 2 h. Subsequently, 0.1 g magnesium perchlorate and 1 g 1,3,3-trimethylindolino-5'-nitro-8'-methoxybenzopyrylospyrans were added, and the mixture was stirred to form a coating solution. A 2-mm-thick acryl resin [plate] was dipped in this solution, and was coated by the dipping method at a solution temperature of 10°C and a pull-up speed of 20 cm/min, followed by heat curing at 100°C for 6 h. The thickness of the formed film was 2  $\mu\text{m}$ .

(Application of coating layer)

A solution prepared as a mixture of 60 g hexamethoxymethylol melamine, 40 g Hitacid 2400 (commercial name of Hitachi Chemical Co., Ltd.), 0.7 g p-toluenesulfonic acid, and 200 g ethylcellosolve was applied on the aforementioned photochromic substrate. Coating was carried out using the dipping method at a solution temperature of 20°C and with a pull-up speed of 15 cm/min, followed by heat curing at 90°C for 8 h. The thickness of the film was 4  $\mu\text{m}$ .

Assessment of the properties of the photochromic optical material was done in the same way as in Application Example 1, with results listed in Table I.

#### Comparative Example 4

The photochromic substrate prepared in the stage of "manufacturing of photochromic substrate" of Application Example 4 was taken as the sample of Comparative Example 4. Assessment of the properties of the sample was carried out in the

same way as in Application Example 1, with results listed in Table I.

### Effect of the invention

As explained above, according to this invention, by shielding oxygen, it is possible to improve the long-term durability of the photochromic performance drastically. In this way, it is possible to use the various photochromic materials in applications that require high durability ([illegible] lens, [illegible] glass, etc.). Also, it is possible to boost the additional value by decreasing scratch resistance, chemical resistance, antireflection, and other properties. The effect of this invention is great.

Table I

	(1) 色及び透過率				(2) 耐久性				(3) 耐熱性	(4) 染色性
	(7) 元照射前		(8) 元照射後		(9) 照射時間					
	(10) 色	(11) 透過率	(10) 色	(11) 透過率	20H	50H	100H	200H		
① 実施例 1	無色 (12)	93	青 (14)	45	45	46	48	52	B	43
	2 無色 (12)	98	青 (14)	45	45	45	47	50	A	0
	3 2丁紫色 (13)	92	紫 (15)	51	51	51	52	54	A	12
	4 無色 (12)	92	青 (14)	40	42	45	49	57	B	57
② 比較例 1	無色 (12)	98	青 (14)	45	51	63	79	91	C	0
	2 無色 (12)	98	青 (14)	45	49	60	75	84	D	0
	(13) 3 2丁紫色	92	紫 (15)	51	58	67	79	90	D	2
	4 無色 (12)	92	青 (14)	40	56	72	88	92	E	2

Key: 1 Application example  
2 Comparative example  
3 Color and transmissivity  
4 Durability  
5 Wear resistance  
6 Dyeability  
7 Before irradiation of light  
8 After irradiation of light  
9 Irradiation time  
10 Color  
11 Transmissivity  
12 Colorless  
13 Light violet  
14 Blue  
15 Violet  
16 Bluish violet